

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-9705

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)1月12日

C 01 B 33/02  
C 30 B 29/06Z 6570-4G  
8518-4G

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全11頁)

⑮ 発明の名称 高い純度のドーピング合金

⑯ 特 願 昭63-296409

⑰ 出 願 昭63(1988)11月25日

優先権主張 ⑱1987年11月27日⑲米国(US)⑳126203

⑳ 発 明 者 ロバート・ホール・ア アメリカ合衆国ルイジアナ州70808バトンルージュ・タリ  
レン イタウンアベニュー 5841

㉑ 発 明 者 ジヤミール・イブラヒム アメリカ合衆国ルイジアナ州70816バトンルージュ・カン  
トトリイリツジアベニュー 12614

㉒ 出 願 人 エチル・コーポレーシ アメリカ合衆国ルイジアナ州バトンルージュ・フロリダブ  
ヨン ールバード 451

㉓ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉

## 明 細 書

## 1、発明の名称

高い純度のドーピング合金

## 2、特許請求の範囲

1、(i) 高い純度のケイ素の中央部分および  
(ii) 前記中央部分の上の層を有し、前記層は  
pまたはnの担体物質を有することを特徴とする  
ビーズまたはビーズ様粒子の形態のケイ素組成物。

2、自由流動性粒子の形態のドーバント合金組  
成物であって、前記組成物は、狭い粒度の分布の  
球形または実質的に球形の粒子から本質的に成り、  
且つ

(a) 本質的に純粋なケイ素の内側の核、およ  
び

(b) 前記核の回りに存在しかつB、P、As  
またはSbから選択されるpまたはnの担体のタ  
イプの元素と合金された高い純度のケイ素から構  
成された、比較的薄い層、

を有してなり、前記ドーバント合金はドーピング  
した単結晶のケイ素を調製するバッチ式または連

続のツォクラルスキー法に通していることを特徴  
とする自由流動性粒子の形態のドーバント合金組  
成物。

3、ビーズまたはビーズ様粒子の形態のケイ素  
組成物であって、前記組成物は、(i) 高い純度  
のケイ素の中央部分、(ii) pまたはnの担体  
元素とのケイ素の合金の比較的薄い層、前記(i)  
の中央部分は前記(ii)の比較的薄い層内に包  
まれている、および(iii) 本質的に純粋なケ  
イ素の外側被膜を有することを特徴とし、前記外  
側被膜は前記ケイ素の合金の薄い層よりも実質的  
に薄く、前記組成物はドーピングした単結晶ケ  
イ素を調製するバッチ式または連続のツォクラル  
スキー法のためのドーバント合金として使用するた  
めに適することをさらに特徴とするビーズまたは  
ビーズ様粒子の形態のケイ素組成物。

4、ホウ素の濃度が10~3000ppmaで  
あることを特徴とするホウ素およびケイ素の合金。

5、リンの濃度が10~3000ppmaであ  
ることを特徴とするリンおよびケイ素の合金。

6、シランおよびpまたはnの担体元素の二成分水素化物の混合物を含有してなる析出ガスの流れを、前記シランおよび前記水素化物の分解温度以上の温度に維持された実質的球形の粒子の流動床に通過させ、これによりケイ素および前記元素の合金を前記高い純度の元素状ケイ素の粒子上に析出させることを特徴とする自由流動性粒子の形態のケイ素を調製する流動床法。

### 3、発明の詳細な説明

本発明は、単結晶ケイ素を製造するための、高い純度のドーパント(dopant)混合物に関する。本発明の新規な材料は、主として、バッチ式または連続のツォクラスキー(Czochralski)結晶引き上げ法(単結晶ケイ素を製造するための)に適する。本発明の新規な材料は、流動床における化学的蒸着からなる方法によって作られる。

電気的に使用するための単結晶ケイ素は、通常、比較的少量の第III族または第V族の元素を使用して調製される。使用する元素は、通常、ホウ

素、リン、ヒ素またはアンチモンから選択される。ケイ素中に混入するとき、これらの元素は、結晶格子中の通常のケイ素原子の位置を占有することによって、ケイ素の導電性を変化させる。第V族の元素(5つの原子価電子をもつ)は、ドーパント元素に弱く結合し、そして電動帯中に容易に励起される元素である。それゆえ、第V族の元素は電子供与体として知られており、それゆえ主としてそれでドーピングされたケイ素はn-型と呼ばれる。ホウ素は、共有結合に参加する3つの電子、すなわち、ケイ素より1つ少ない電子をもつ。原子価電子を第4結合中に励起するためにはエネルギーをほとんど必要とせず、そしてその導入は原子価帯中に穴をつくる。ホウ素は電子供与体であり、そして受容体ドーピングしたケイ素はp-型と呼ばれる。

比較的にはほんのわずかの量のドーピング元素を使用するので、ドーピングすべきケイ素の通常の大さのバッチに加えるべきドーパントの量を必要な精度で秤量することが可能である。したがっ

て、要求するドーパント濃度を有するドーピングされたケイ素を製造する試みにおいて、別の手順が通常利用される。これらの手順のいずれも完全には満足するものではない。一般に、これらの手順は3つの主要なカテゴリー内に入る。

現在実施されている1つのタイプは、ドーパントおよびケイ素を適当なるつぼ、例えば、石英のつぼの中で溶融することからなる。得られる塊を冷却し、次いで粉碎し、篩がけし、そして配合する。冷却中の凍結が異なるため、ドーパントの濃度の変動は大きいレベルおよび小さいレベルで起こる。これらの変動は粉碎および配合の手順によって完全には除去されない。そのうえ、不純物は粉碎および配合の操作の間に導入されることがある。結局、わずかの試験の利点はドーピングした合金を使用して得られ、伝導度を測定し、そして得られた伝導度の値を使用して、達成されたドーパントの濃度を逆計算する。(典型的には、この方法によって調製される有用な材料の量は約50%である。)

ドーパント合金をつくる第2の一般技術は、高度にドーピングした熔融物から単結晶をつくることからなる。単結晶のインゴットをスライスし、そしてスライスを分析的に特徴づけてドーパントの濃度を決定する。次いで、スライスを粉碎し、そして配合する。前述の第1の技術をもちいるときのように、純度および均質性の維持はこの方法において有意の問題となることがある。

第3の方法において、小さい直径[例えば、0.64cm(1/4インチ)のドーピングした単結晶の棒]をフロートゾーン技術によって、あるいはドーピングした熔融物から引き上げる。(フロートゾーン作業のため、気体のドーパントを引き上げ法の間に室内に導入する。)ドーパントの濃度のプロファイルを分析的に特徴づけ、次いで小さいスラグを単結晶の棒から切る。これらのスラグをバッチのツォクラスキーのプラー(pullers)のためのドーパントとして使用する。

上のすべての方法は不均質性をもつため、試料の単一の分析特性づけはバッチ全体を特徴づける

い。こうして、生成物の変動は例外というよりはむしろ通例である。ケイ素のウェーファの製作は、それらの結晶の成長法において、ドーパント濃度の変動を有意な問題として同定した。本発明によって提供される材料は、先行技術の材料よりもドーパント濃度の変動が非常に少ない。さらに、本発明の方法は、前述の先行技術の方法より不純物の導入を受けにくい。結局、本発明のドーパント合金は、現在の実施において入手可能である材料より、有意に改良されている。

本発明は、ケイ素半導体装置の製造における使用に適する、ケイ素およびドーパント元素の混合物からなる。これらの生成物は球形または実質的に球形である。

本発明の生成物は2つの一般的タイプをもつ。両者のタイプは高い純度のケイ素の核または中央部分、および前記ケイ素の核上に析出したpまたはnの担体物質(carrier substance)を有する。第1のタイプにおいて、pまたはnの担体物質を含有する析出物は、1種また

元素がケイ素との合金として存在しないとき、望ましいことがある。

本発明の生成物は、ケイ素粒子の床中のpまたはnの物質の化学的蒸着からなる流動床法によって製造される。使用する化学的蒸着技術は、作るべき生成物のタイプに依存する。第1タイプの生成物のため、ケイ素粒子の流動床は、反応条件下に、ケイ素源およびpまたはnの物質源と接触させる。こうして、例えば、気体混合物は、ケイ素源としてシラン、およびホウ素源としてジボランからなることができる。好ましくは、これらの材料を担体ガス、例えば、水素と混合する。この方法はシランおよびジボランを熱分解し、こうしてケイ素およびホウ素の層をケイ素粒子上に析出するために十分に高い温度において実施する。第2タイプの生成物のため、ケイ素源を省略する。pまたはnの物質は、ケイ素の不存在または実質的に不存在において、ケイ素粒子上に析出させる。

上に示したように、本発明の方法は出発物質としてビーズ様粒状ケイ素を利用する。流動床法に

は2種以上の担体物質とケイ素との合金である。第2のタイプにおいて、ケイ素のコア上の層は実質的にケイ素を含まない。こうして、第2タイプにおいて、中央のケイ素のコア上に析出した層はpまたはnの担体物質それ自体、またはこのような物質の混合物である。両者のタイプの生成物中のpまたはnの物質は、ホウ素、リン、ヒ素、およびアンチモン(B、P、AsおよびSb)から選択される。

2つのタイプの生成物の各々は生成物のサブセット(subset)を有する。サブセットにおいて、pまたはnの物質の層、またはケイ素と合金した1種または2種以上のpまたはnの物質の層は、ケイ素の比較的薄い層で覆われている。この任意の層は、pまたはnの担体物質の層を、摩耗および/または環境からの汚染から保護するはたらきをすることができる。また、ケイ素のコアへよりよく接着したpまたはnの担体元素の層をつくり、これによってそれを剥離から保護することが可能である。この後者の利用は、pまたはnの

において製造されるポリシリコンはこの形態である。したがって、本発明の生成物は、粉碎または同様な方法によって大きい粒子を粉碎することによって作られる粒子からよりも、流動床において形成したポリシリコンから作ることが好ましい。後者のタイプの粒子は、典型的には、不規則の面を有する。こうして、生成物全体は、流動床技術を使用する連続する析出工程を使用して作ることができる。例えば、ポリシリコンの核は、流動化ケイ素種粒子上のケイ素の化学的蒸着によって形成することができる。次に、そのようにして製造されたポリシリコン粒子を流動化し、そしてケイ素およびホウ素の被膜、またはホウ素自体の被膜を、ケイ素のコアの上に加えることができる。必要に応じて、次いで、ケイ素の層をホウ素または他の担体物質を有する層上に析出することができる。

記載される種々の析出工程は同一の流動床反応器において実施できるが、そのように実施することは必要ではない。好ましくは、合金層または担体元素の層を第2反応器、すなわち、ポリシリコ

ンの核または内側部分を調整する反応器と異なる反応器において析出する。

本発明は、現存するドーパント製造方法よりすぐれたいくつかの利点を有する：

(1) 本発明は、濃度の変動が少ない、実質的に均質なドーパント合金を製造する。

(2) ドーパント合金の物理的形態(実質的に均一な球形の自由流動性粒子)は、連続的ツェクラルスキー引き上げ系のため理想的に適する。

(3) 本発明は非常に高い純度のドーピングした材料を製造する。

(4) 先行技術の方法と比較して、パッチからの単一の試料の分析は、パッチ全体のドーパント濃度をいっそうよく証明できる。

(5) 高い収率をこの方法において達成できる。

(6) 製造されるドーパントの1kg当たりのエネルギー消費は非常に低い。

(7) 本発明はより効率的かつ経済的な方法である。

(8) 生成物は大きさに従って分離する傾向が

そして生成物の粒子は大きさにしたがって分離する傾向が少なくなるであろう。狭い大きさの分布、例えば、500~600ミクロン、または450~500ミクロン、または600~650ミクロンの粒子を篩装置からライン13をから供給容器14に入れる。所望の大きさでない篩からのポリシリコン粒子はライン12から除去する。

容器14から粒子はライン15を通過して流動床反応器16の中に供給され、この反応器は取り囲むヒーター17によって外部から加熱される。水素およびシランまたは他のケイ素源の混合物を、ラインaから反応器の中に供給する。(この流れは、pまたはnの担体物質それ自体を、すなわち、シランを使用しないで、析出する場合、省略することができる。)

必要に応じて希釈ガス、例えば、水素と混合した、pまたはnの担体物質源を、ライン13bから反応器に供給する。この源はB、P、AsまたはSbの任意の便利な熱分解可能な化合物であることができる。これらの化合物のうちで、水素化

低下している。

第1図は、本発明の例示的粒子を示すが、一定の比例に応じて描かれていない。粒子1はポリシリコンの核10から構成されている。その核の上に層12が存在し、この層12は(i)ポリシリコンおよび(ii)pまたはnの担体物質、例えば、ホウ素またはリン、の混合物からなる。この合金層より上に外側層14が存在し、これはポリシリコンである。それは合金層を包み、そしてそれを摩耗または汚染から保護する。この層は任意である。こうして、層12は外側層であることができ、そして層14は存在しないことができる。図面における層の相対的大きさは限定的でなく、そして例示のみを目的とする。

第2図は、本発明の生成物を製造する装置のフローダイヤグラムである。示すように、流動床法によって調整されたポリシリコンビーズは、好ましくは、篩装置11の中に導入する。篩装置は必ずしも使用する必要はない。しかしながら、出脱粒子を篩がけると、生成物はより均質であり、

物およびハロゲン化物、ことに簡単な二成分化合物、例えば、ジボラン、 $B_2H_6$ 、ホスフィン、 $PH_3$ 、アルシン、 $AsH_3$ 、スチビン、 $SbH_3$ 、およびそれらのフッ素または塩素の類似体、例えば、 $BF_3$ 、 $BCl_3$ 、または $PCl_3$ は好ましい。

ガスおよび蒸気はディストリビューター16aを通過して粒子の床16bの中に、粒子を流動化された懸濁状態に維持するために十分な推進力で、流れる。pまたはnの担体物質源および、存在する場合、ケイ素源、は、熱分解して流動床の粒子上に担体物質の層(シランの存在下または不存在下に)を形成する。

排ガス、およびシランまたは他のケイ素源の均質な分解によって生成したケイ素の微細物は、ライン18を通過して取り出される。ダストまたは微細物はフィルター19によって除去される。濾過されたガスはライン20を通過して送られ、回収し、フレア(flare)しまたは再循環することができる。所望量のpまたはnの物質(シランの存在下または不存在下に)が析出した後、水素化物

または他の源の化合物の1または2以上の流れを停止する。

必要に応じて、水素中のケイ素源の流れを連続させて所望の厚さのケイ素の被膜を析出することができる。

所望の析出が完結した後、生成物の材料を反応器から取り出し、そして販売または使用のため回収する。

本発明は、ビーズ様の形態で、ポリシリコンおよびpまたはnの担体物質、例えば、B、P、AsまたはSbの混合物を提供する。上に示したように、また下に詳述するように、本発明は、担体物質を有する層によって実質的に取り囲まれたケイ素の核からなる。好ましくは、粒状生成物の主要部分は中央のケイ素のコアである。この好ましい実施態様において、担体物質を有する比較的薄い層は中央の核の上に存在する。しかしながら、本発明は、また、比較的小さい核および担体物質を有する比較的厚い層から作られた生成物を包含することを理解すべきである。一般に、このタイ

プの生成物は容易には作られず、そして比較的厚いコアを有する生成物よりも高価である。それゆえ、生成物は比較的厚いケイ素のコアおよびこのケイ素のコア上の担体物質（またはケイ素と合金した担体物質）の比較的薄い層を有することが好ましい。

ドーピングしないポリシリコンから材料を作ることが容易でありかつより経済的である；それゆえ、ドーパント元素は中心の核またはコア内に存在しないことが好ましい。

前述のように、流動床を使用してケイ素粒子上にホウ素、リン、ヒ素、またはアンチモンの層を析出させ、そして担体物質を含有する層は(i)その物質とケイ素との合金、または(ii)担体物質それ自体であることができる。こうして、例示の目的で、本発明は、次の組成を有する粒状生成物を包含する：

#### 本発明の生成物の例

生成物の タイプ	中央の コア	担体物質 の層	任意の 他の層
1	ケイ素	ホウ素またはリン	—
2	ケイ素	ホウ素またはリン およびケイ素	—
3	ケイ素	ホウ素またはリン	ケイ素
4	ケイ素	ホウ素またはリン およびケイ素	ケイ素

上の表において、用語「ホウ素またはリンおよびケイ素」は、ホウ素およびケイ素の層、またはリンおよびケイ素の層を意味する。ヒ素またはアンチモンをホウ素またはリンの代わりに使用することができる。

好ましい実施態様において、本発明は、タイプ2および4から選択した生成物、すなわち、高い純度のケイ素の中央の主要部分、および、中央の核を取り囲む、他の元素と合金したケイ素から構

成された層を有するビーズまたはビーズ様粒子の形態の合金組成物からなる。合金層は主要比率でケイ素および少量のpまたはnの担体物質を有する。好ましくは、本発明の球形または回転楕円形の粒子はほぼ均一な大きさである。

換言すると、本発明は、好ましい実施態様として、pまたはnの担体物質、例えば、B、P、AsおよびSbから選択したドーパントでケイ素をドーピングするとき使用するために適するドーパント合金組成物を包含し、この合金は自由流動性の形態であり、そして狭い大きさの分布の球形または回転楕円形の粒子から本質的に成り、粒子は高い純度のケイ素の内側の核、および高い純度のケイ素の核を取り囲む比較的薄い層、および核を取り囲み、pまたはnの担体物質、例えば、ホウ素、リン、ヒ素またはアンチモンと合金した高い純度のケイ素から構成された比較的薄い層を有する。本発明のドーパント合金は、ドーピングした単結晶ケイ素を調整するためのパッチ式または連続のツェクラルスキー法に適する。

本発明は、また、好ましい実施態様として、ポリシリコンビーズ上に析出した、ケイ素およびpまたはnの担体物質（例えば、B、P、AsまたはSb）の層を包含する。ケイ素およびpまたはnの担体物質の層は、ケイ素およびpまたはnの元素の化合物を熱分解して、ポリシリコンビーズ上にケイ素および担体物質を析出することからなる流動床法によって製造される。

典型的には、本発明の生成物は比較的少量の担体物質、例えば、B、P、AsまたはSbを有する。こうして、本発明の粒状生成物は10~3000ppmaのこれらの物質の1種または2種以上を有することができる。より好ましくは、担体物質の量は100~2000ppmaの範囲である。本発明の生成物中の担体物質の濃度は臨界的ではなく、したがって、本発明は上に特定した濃度より大きいまたは小さい濃度を有する材料を包含する。

前述のように、本発明の生成物は球形または実質的に球形である。一般に、それらは100~2

000ミクロンの範囲の直径を有する。より好ましくは、それらの直径は300~700ミクロン、最も好ましくは500~600ミクロンの範囲内である。粒子の大きさは臨界的ではなく、そして前述より小さいまたは大きい粒子を有する生成物は本発明の範囲内に入ることを理解すべきである。

上に示したように、担体物質を含有する層は比較的厚いかまたは薄くあることができ、そして薄い層は調整が容易でありかつ経済的であるので好ましい。好ましくは、担体物質を有する層は150ミクロン以下であり、より好ましくは5~100ミクロンであり、最も好ましくは50~100ミクロンである。

本発明の粒状生成物は、pまたはnの担体物質を含む層より上に、外側のケイ素の層を有するとき、この外側層は好ましくは1~10ミクロンの厚さである。その大きさは臨界的ではないので、それはそれより厚いかあるいは薄くあることができる。

本発明の他の好ましい実施態様は、次の方法を

包含するケイ素/ドーパント組成物（前述のタイプ）を製造する方法である：

自由流動性の形態のケイ素組成物を調整する流動床法、この方法は、次の工程からなる：

高い純度の元素状ケイ素の球形または実質的に球形の粒子、すなわち、電子装置、例えば、太陽電池または半導体において使用するために十分な純度を有するケイ素粒子、を、ドーパント元素（B、P、AsまたはSb）の源からなる推進ガスで流動化し、

前記粒子の床を前記ドーパント元素源の分解温度以上の温度に維持し、これによって前記源を熱分解し、そしてドーパント元素（すなわち、担体物質）を前記高い純度のケイ素の粒子の上に析出させる。

この方法において、ドーパント元素源はドーパント元素の化合物である。比較的低い分解温度をもつ組成物は好ましい。典型的な源はドーパント元素の水素化合物およびハロゲン化合物である。好ましい化合物は、二成分系水素化合物およびハロゲン

化合物、例えば、 $B_2H_6$ 、 $PH_3$ 、 $AsH_3$ 、 $SbH_3$ 、 $BCl_3$ 、 $PCl_3$ などである。水素化合物は一般により低い温度で熱分解可能であり、そして水素の副生物は、ハロゲンを含有する流れよりも、反応器の構成材料の観点から取り扱い容易であるので、高度に好ましい。

タイプ2および4の生成物（上の表を参照）を調整するため、流動床を通過する推進ガスは、また、ケイ素源を含有する。種々の化合物、例えば、ケイ素の水素化合物、ケイ素のハロゲン化合物およびケイ素-水素-ハロゲン化合物を使用できる。例示のため、シラン、 $SiH_4$ 、ジクロロシラン、 $SiCl_2$ 、ならびにこれらの化合物のフルオロ類似体またはプロモ類似体を使用できる。シランは低い分解温度をもち、そして水素副生物がハロゲン材料よりも取り扱い容易であるので、高度に好ましい。

典型的には、シランまたは他のケイ素源、およびドーパント元素の水素化合物または他の源をガス取り扱い用であるので混合したのち、流動化粒子

の床に通過させる。水素は典型的な希釈ガスである；しかしながら、他の不活性ガス、例えば、ヘリウム、アルゴンなどを、また、使用できる。このような希釈ガスは多くの利点を有することが技術的に知られている。例えば、水素または他のガスは、熱分解すべき化合物を希釈し、これによって床の粒子との良好な混合を促進する。それは、また、粒子を流動化した懸濁状態に維持する推進力を提供する。このようなガスの使用はシランの濃度を希釈し、これによってシランの均質な分解によるケイ素のダストまたは微細物の形成速度を低下する。

本発明の目的に対して、ケイ素/ドーパント合金の層を調製するために使用する水素中のシランの濃度は、好ましくは1~6モル%、より好ましくは4~6モル%の範囲である。他のケイ素源はこれらの範囲において使用することが好ましい。導入するシランまたは他のケイ素源の量は、所望の厚さのケイ素/ドーパント層を提供するために十分である。B、P、AsまたはSb源の濃度は、

あるとき、好ましい温度は600~700℃、好ましくは620~650℃である。pまたはnの担体物質源の分解温度は、好ましくは、このような温度より低い。好ましい圧力は周囲圧力であるが、これより高いまたは低い圧力を必要に応じて使用できる。ガスの流れは粒子の床を流動状態に維持するように選択する。床を流動状態に保持するために最小の流れ(U<sub>min</sub>)であるかあるいはこれよりわずかに高い流速(U)を選択する。典型的には、流速は関係式 $U/U_{min} = 2.0 \sim 3.0$ によって定義することができる。これより多少高いかあるいは低い速度を使用できる。

所定の反応器について、好ましい床の高さの範囲が存在するであろう；これは好ましい操作の範囲を定めるであろう。こうして、例えば、特定の反応器について、最初の床の高さはある好ましい範囲、例えば、0.46~0.61m(1.5~2フィート)の範囲内であることができ、そして生成物が作られた後の最終の床の高さは所定の好ましい値、例えば、1.5×出発床高さを越える

後述するように、粒子の床上に析出するpまたはnの物質の所望量を与えるように選択する。

ドーパント元素を有する層を析出するために利用する正確な条件は、重要であるが、臨界的ではない。一般に、すぐれた流動床法技術は使用すべき装置、および調製すべき生成物の性質またはタイプに適用できるので、それを使用することが望ましい。商業的操業のため、許容し得るコストで生成物を調製するという目的を、また、考慮している。

好ましくは、出発物質として使用するケイ素粒子は、狭い大きさの分布、例えば、150ミクロン以下、好ましくは50~100ミクロンの範囲を有する。好ましくは、粒子は、大きい粒子を粉碎することによって調製される材料において見いだされる平らな表面および表面の境界を実質的にもたない。

本発明の方法は、ケイ素源および1種または2種以上のpまたはnの担体物質源の熱分解温度以上の温度を用いて実施する。シランがケイ素源で

べきではない。このようなパラメーターの範囲内で、析出すべきドーパント元素の重量によって量の範囲を決定することができる。

利用すべき特定の反応器について、ある範囲許容し得る推進ガスの流速が存在するであろう。この範囲は、一部分、床が操作の間流動化を維持するような、出発物質および生成物の直径を決定するであろう。

一般に、本発明の方法の目的は、ドーパント元素の所定の濃度(C<sub>DP</sub>)を有する生成物の調製である。これに関して、オペレーターは次の関係を適用することができる：

$$C_{DP} = C_{DL} \times \left( 1 - \left[ \frac{D_1}{D_2} \right]^3 \right)$$

ここで、

C<sub>DP</sub>は最終生成物中のドーパント元素の濃度であり、

C<sub>DL</sub>は析出したドーパント層中のドーパントの濃度であり、そして

$D_1$ および $D_2$ は、それぞれ、粒子の最初の直径および最終の直径である。

この関係を使用して、オペレーターはドーパント層の任意の選択した厚さにつき添加すべきドーパントの量を決定することができる。

本発明を、限定を意図しないで、例示するために、500~600ミクロンの範囲内および平均550ミクロンの直径を有するケイ素粒子の流動床を使用することによって、本発明の所望の生成物を製造することができる。一例として、このような粒子の初期の床は25~41kgであり、そして典型的な最終の床は40~60kgであろう。

典型的な生成物の粒子は50ミクロンの厚さ（すなわち、100ミクロンの直径の増加）のドーパント層を有するであろう。前述の例示的粒子を使用すると、生成物の粒子の大きさは600~700ミクロン、平均650ミクロンの範囲であろう。

非制限的な、例示的操作条件は、次のとおりである：

床温度 620~650℃；

供給ガスの温度 325~375℃；

$U/U_{min}$  1.5~3.5；

供給ガス中の $SiH_4$ の濃度 約406%；

$SiH_4$ の転化率 約50~90%；

ジボランの濃度 - 30~40ppm。

#### 実施例1

550ミクロンの平均大きさおよび500~600ミクロンの大きさの範囲を有する高い純度のケイ素の約6kgを、内径約12.1cm(4.75インチ)の流動床反応器に供給した。(これらの粒子はビーズまたはビーズ様の形態であり、そしてシランを熱分解して、ポリシリコンの微粒子の床の上にケイ素を析出することによって調整された。流動床法の操作後、生成物を篩がけして、この実施例において使用する500~600ミクロンの大きさの出発材料を得た。)

床は630~640℃の温度に維持し、その間約55ppmの $B_2H_6$ と混合した水素中のシランの流れ(シランの濃度は約5モル%であった)で流動化した。ジボラン源は水素中の1060ppm

(モル)の $B_2H_6$ の混合物からなっていた。水素の平均の流れは約5.1scfmであった。ガスの流れは約3.5時間維持した。シランの転化率は82%であった。

材料のバランスは、ポリシリコン粒子上に析出したケイ素/ホウ素の層の厚さが約24ミクロンであることを示した。いくつかの粒子のエッチングした断面の検査は、ケイ素およびホウ素の層が非常に均一に成長し、平均25ミクロンの厚さであることを示し、こうして材料のバランスによって期待される厚さを確証した。

3つのフロートゾーン処理した(float zoned)単結晶について抵抗測定[ホール(Hall)有効装置を使用する]によって決定したホウ素の濃度は、137.5、137.0および131.0ppmaであった。

粒子は低い、許容され得る表面のダスト含量(約0.1%より小さい)を有した。

必要に応じて、上で製造した粒子は、所望の厚さの外側のケイ素の層が析出するまで、シラン/

水素の供給を続けることによって、薄い、例えば、1~10ミクロンの厚さの外側層で被覆することができるであろう。

この実施例の方法は、100~2000ミクロンの直径、約10ppma、750ppma、1500ppmaまたは3000ppmaのホウ素濃度を有する生成物を調整するように変更することができる。析出したケイ素/ホウ素の合金の層は、5~100ミクロンの厚さ、好ましくは50~100ミクロンの厚さであることができる。

上の方法は、1~6モル%のシランのシラン/水素の混合物、620~650℃の床温度および1.5~3.5の $U/U_{min}$ を使用して反復することができる。典型的なジボランの転化率は25~60%である。ジボランの代わりに $PH_3$ を使用して、この方法を反復して、10~300ppmaのリン濃度を有する同様な粒子を製造することができる。下に例示するように担体物質源として、ヒ素またはスチビンを使用して、ヒ素またはアンチモンを有する同様な生成物を得ることが

できる。

## 実施例 2

この実施例において、初期の床粒子の大きさは500~600ミクロンであった。水素中のシランの入口濃度は約5モル%であった。リン源は水素中のPH<sub>3</sub>であり、2607ppm、モルであった。入口PH<sub>3</sub>濃度は145ppmであった。操作温度は約650℃であった。

リン濃度は、2つのフロートゾーン処理した単結晶の試料(結晶の各々から3つのスライス)からの6つの結晶スライスの抵抗測定(ホール有効装置を使用する)によって、478.4、508.6、484.0、444.8、476.6および526.2ppmaであると決定された。

材料のバランスは、リンを含有するケイ素の新しいCVD層が約29ミクロンであることを示した。

いくつかの粒子のエッチングした断面の検査は、CVD層が粒子の回りに約30ミクロンの平均厚さで、均一に成長したことを示した。

4、自由流動性粒子の形態のドーパント合金組成物であって、前記組成物は、狭い粒度(size)の分布の球形または実質的に球形の粒子から本質的に成り、そして

(a) 本質的に純粋なケイ素の内側の核、および

(b) 前記核の回りに存在しかつB、P、AsまたはSbから選択されるpまたはnの担体のタイプの元素と合金された高い純度のケイ素から構成された、比較的薄い層、

から構成され、前記ドーパント合金はドーピングした単結晶のケイ素を調製するパッチ式または連続のツォクラスキー法に適していることを特徴とする自由流動性粒子の形態のドーパント合金組成物。

5、ビーズまたはビーズ様粒子の形態のケイ素組成物であって、前記組成物は、(i) 高い純度のケイ素の中央部分、(ii) pまたはnの担体元素とのケイ素の合金の比較的薄い層、前記(i)の中央部分は前記(ii)の比較的薄い層内に包

この方法によって製造される生成物は、パッチ式または連続のツォクラスキー結晶引き上げ法においてドーパント合金として使用することができる。生成物をポリシリコンに添加し、そして溶融して、選択した範囲の濃度でドーパント元素を有する生成物のパッチを製造する。

本発明の主な特徴および態様は、次の通である。

1、(i) 高い純度のケイ素の中央部分および(ii) 前記中央部分の上の層を有し、前記層はpまたはnの担体物質を有することを特徴とするビーズまたはビーズ様粒子の形態のケイ素組成物。

2、前記層は少量の前記pまたはnの担体物質を有する主に主要比率(predominantly major proportion)の合金またはケイ素である上記第1項記載の組成物。

3、前記組成物のビーズまたはビーズ様粒子は比較的均一な大きさであり、そして大きい粒子の粉砕によって得られるタイプの平らな表面および表面の境界を実質的に含まないことを特徴とする上記第1項記載の組成物。

まれている、および(iii) 本質的に純粋なケイ素の外側被膜を有することを特徴とし、前記外側被膜は前記ケイ素の合金の薄い層よりも実質的に薄く、前記組成物はドーピングした単結晶ケイ素を調製するパッチ式または連続のツォクラスキー法のためのドーパント合金として使用するために適することをさらに特徴とするビーズまたはビーズ様粒子の形態のケイ素組成物。

6、ホウ素の濃度が10~3000ppmaであるホウ素およびケイ素の合金。

7、リンの濃度が10~3000ppmaであるリンおよびケイ素の合金。

8、シランおよびpまたはnの担体元素の二成分水素化物の混合物からなる析出ガスの流れを、前記シランおよび前記水素化物の分解温度以上の温度に維持された実質的球形の流動床に通過させ、これによりケイ素および前記元素の合金を前記高い純度の元素状ケイ素の粒子上に析出させることを特徴とする自由流動性粒子の形態のケイ素を調製する方法。

## 4、図面の簡単な説明

第1図は、本発明による例示的粒子を示すが、一定の比例に応じて描かれていない。

第2図は、本発明の生成物を製造するための装置のフローダイアグラムである。

- 1 粒子
- 10 ポリシリコンの核
- 11 筒装置
- 12 層
- 14 外側層
- 13 ライン
- 13 a ライン
- 13 b ライン
- 14 供給容器
- 16 流動床
- 16 a ディストリビューター
- 16 b 粒子の床
- 17 ヒーター
- 18 ライン
- 19 フィルター

20 ライン

特許出願人 エチル・コーポレーション

代理人 弁理士 小田島 平 吉



図面の符号(内容に変更なし)

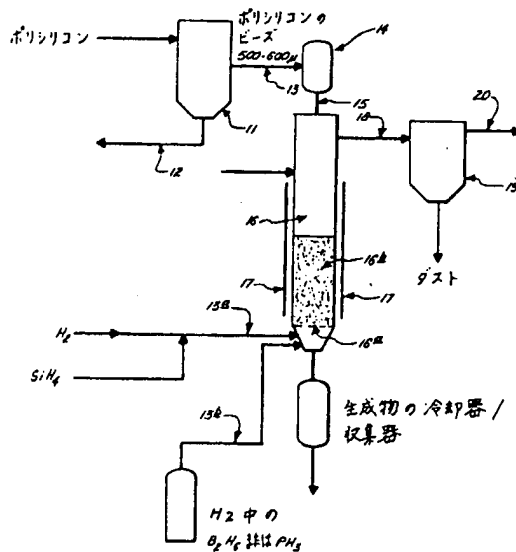


FIG. 2.

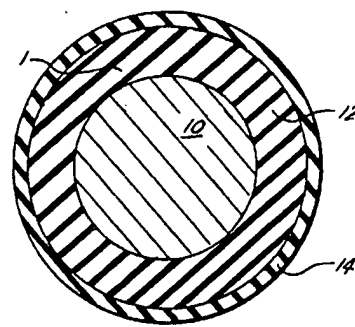


FIG. 1.

手続補正書(方式)

平成1年2月9日

特許庁長官 吉田文毅殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第296409号

2. 発明の名称

高い純度のドーピング合金

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 エチル・コーポレーション

4. 代理人 〒107

住所 東京都港区赤坂1丁目9番15号  
日本自転車会館

氏名(6078)弁理士 小田島 平吉

電話 585-2256



5. 補正命令の日付 なし

6. 補正の対象

図面

7. 補正の内容

別紙のとおり  
図面の浄書(内容に変更なし)

